

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082281
 (43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C07F 9/46
 B01J 31/24
 C07B 41/06
 C07C 45/50
 // C07B 61/00

(21)Application number : 05-225998

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 10.09.1993

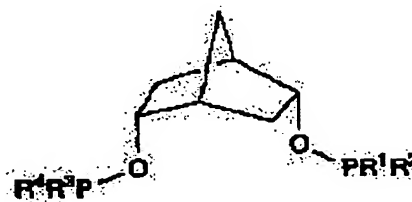
(72)Inventor : YAMAMOTO KYOJI
 MIYAZAWA MASAHIRO

(54) DIPHOSPHINITE COMPOUND AND HYDROFORMYLATION OF OLEFIN USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject new compound manifesting both highly excellent reactivity and reaction characteristics as a ligand, giving high branch/linear form ratio, and capable of producing an intermediate for medicines by hydroformylation using the same.

CONSTITUTION: The objective compound having bicyclo[2,2,1]heptane skeleton of the formula (R¹-R⁴ are each 1-8C alkyl, 6-18C aryl or 7-18C aralkyl, R¹ and R² and/or R³ and R⁴ are each alkyl, aryl or aralkyl which may also be linked to each other via a bond except for P atom), e.g. endo, endo-2,5- bis[(diphenylphosphinyl)oxy]bicyclo @ {9146/2-8} 2,2,1]heptane. It is recommended that the compound of the formula be obtained, for example, by a process wherein norbornadiene is reacted with formic acid to produce norbornadiene diformate which is then oxidized with chromic acid and then reduced by hydrogenated tri(t-butoxy)aluminumlithium followed by reaction of a chlorophosphine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

09.08.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82281

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 9/46		9155-4H		
B 0 1 J 31/24	X	8017-4G		
C 0 7 B 41/06	A	7419-4H		
C 0 7 C 45/50		9049-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-225998

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山本 經二

神奈川県横浜市中区鷺山88山手鷺山シティ

ハウス103号

(72) 発明者 宮澤 眞宏

東京都品川区小山6-21-10-202

(54) 【発明の名称】 ジホスフィナイト化合物及びそれを用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法

(57) 【要約】

【目的】 配位子として工業的に適した極めて高い反応活性と、高いbranch体/linear体比を同時に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び該化合物とロジウム錯体を含む触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法を提供する。

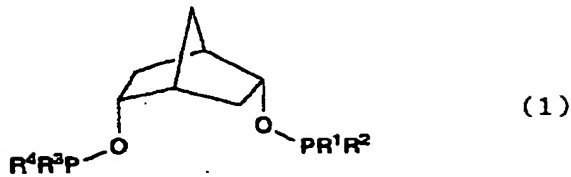
【構成】 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン骨格を基本とし、その2, 5-位に二つのホスフィニルオキシ基がendo, endoに分岐した、ジホスフィナイト化合物、および該ジホスフィナイト化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式(1)【化1】

【化1】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～18個のアリール基及び炭素数7～18個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても又は、異なってもよく、また、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 はリン原子以外の結合によってもつながっていてもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。】で表されるビスシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物。

【請求項2】 請求項1記載のジホスフィナイト化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる事を特徴とする、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法。

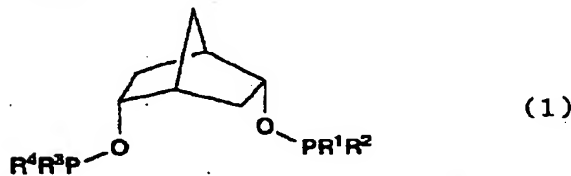
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学式(1)【化2】

【0002】

【化2】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～18個のアリール基及び炭素数7～18個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても又は、異なってもよく、また、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 はリン原子以外の結合によってもつながっていてもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。】で表されるビスシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物、及び該化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる事を特徴とする、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法としては、ジコバルトオクタカルボニル等のコバルト触媒を用いる方法がよく知られていたが、この触媒は活性が低く高温高圧が必要で、工業用触媒としては適当ではなかった。そこで、このような欠点を克服した工業用のヒドロホルミル化反応触媒として、比較的温和な

2

条件下で高い活性が得られるロジウム錯体触媒の開発が盛んに行われてきた。

【0004】 本ヒドロホルミル化反応は、各種オレフィン化合物をカルボニル化合物に変換し、主要な工業薬品の製造を可能ならしめているのみならず、医薬、農薬、香料などの精密化学薬品の合成中間体を提供する、基本的且つ非常に重要な反応である。従って、本反応は単純なオレフィンのみならず、官能基を有するオレフィンのヒドロホルミル化反応に於いても有用な化学薬品を製造する極めて貴重な反応である。ところが、官能基を有するオレフィンのヒドロホルミル化反応では、一般にbranch体とlinear体の二種類の生成物ができ、その選択性が重要であるが、一般に所望する異性体の選択性が低いという問題があった。

【0005】 また、ロジウム触媒を用いてオレフィンのヒドロホルミル化反応を行う場合、トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物を配位子として用いることが一般的であるが、高価なロジウム触媒の失活を防ぐために加える多量のホスフィン配位子によって、反応活性が低下するという問題点があり、より高活性な触媒系及びヒドロホルミル化反応方法の開発が求められていた。

【0006】

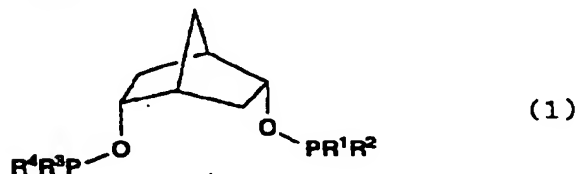
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、配位子として工業的に適した極めて高い反応活性と、高いbranch体/linear体比を同時に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び該化合物とロジウム錯体とからなる触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法を提供する事を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、配位子として工業的に適した極めて高い反応活性と、高いbranch体/linear体比を同時に与える新規ジホスフィナイト化合物、及び該化合物とロジウム錯体とからなる触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法を提供するべく鋭意研究を重ねた結果、配位子として極めて優れた反応活性と反応特性を発現する化合物、及びそれを用いたヒドロホルミル化反応方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、化学式(1)【化3】

【0008】

【化3】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～18個のアリール基及び炭素数7～18個のアラルキル基よりなる群から選ばれる少な

3

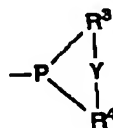
くとも一種の基であり、それらは互いに同一であっても又は、異なってもよく、また、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 はリン原子以外の結合によってもつながっていても良いアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。] で表されるビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物を提供するものである。

【0009】また本発明は、該ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン骨格を有するジホスフィナイト化合物とロジウム化合物を含む触媒を用いる事の特徴とする、オレフィンのヒドロホルミル化反応方法である。本発明について、更に詳しく説明する。本発明のジホスフィナイト化合物は、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン骨格を基本とし、その2, 5-位に二つのホスフィニルオキシ基が *endo*, *endo* に分岐した、極めて精密に設計された配位子である。なお、 R^3 と R^4 はリン原子以外の結合によってもつながっていても良いアルキル基、アリール*

*基又はアラルキル基を表す。] とは、化学式 (2) [化4]

【0010】

[化4]



(2)

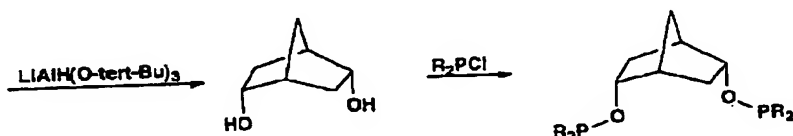
10 【式中、Yは酸素、窒素、金属などの原子又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭素鎖などの原子団を表す。】のようにYを介して、もしくは直接に R^3 と R^4 が結合するようなものである。本発明におけるジホスフィナイト化合物の製造方法としては、文献既知の反応を組み合わせて行うことができる。例えば、化学式 (3) [化5]

【0011】

[化5]



(3)



に示したように、入手容易なノルボルナジエンを、辛酸との反応によってジホルメートとし、これをクロム酸を用いて酸化してノルボルナン-2, 5-ジオンとし、水素化トリ (tert-ブトキシ) アルミニウムリチウムにて選択的に還元して *endo*, *endo*-2, 5-ノルボルナンジオールを製造し、これにクロロホスフィン類を反応させて製造することができる。

【0012】本発明のジホスフィナイト化合物におけるリン原子上の置換基、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチルまたはシクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、ナフチル、*m*-トリル、*o*-トリルまたは *m*-スルフォフェニル等のアリール基、ベンジルまたはナフチルメチル等のアラルキル基、又はジフェニレン基等のリン原子と環を形成する置換基等が例示されるが、これには限定されない。さらには、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がそれぞれ異種の置換基であっても良い。

【0013】本発明によれば、上記ジホスフィナイト化合物を配位子として用い、ロジウム化合物と組み合わせることにより、オレフィンのヒドロホルミル化反応の触媒とすることができ、極めて高い活性で、且つ選択的に *branch* 体のアルデヒド化合物を製造する事ができる。本発明のヒドロホルミル化反応方法においては、ジ

ホスフィナイト化合物とロジウム化合物とを単に混合するのみで有効な触媒として用いることができるが、必要があれば、ジホスフィナイト化合物とロジウム化合物から生成する錯体を一旦単離した後、これを触媒として用いることもできる。

【0014】ロジウム化合物としては、ジホスフィナイト化合物と錯体を形成するものであれば良く、特に限定されないが、例えば、三塩化ロジウム、ビス (クロロジカルボニルロジウム)、ビス [クロロ (シクロオクタジエン) ロジウム]、ビス [クロロ (ノルボルナジエン) ロジウム]、ヒドリドカルボニルトリ (トリフェニルホスフィン) ロジウム又はジカルボニルアセチルアセトナートロジウム等を例示することができる。

40 【0015】本発明を用いてヒドロホルミル化するオレフィンとしては、特に制限はないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたは1-デセン等の直鎖 α -オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテンまたは3-オクテン等の直鎖内部オレフィン類、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘブテン、3-メチル-1-ヘブ

5

テンまたは4-メチル-1-ヘプテン等の分岐 α -オレフィン類、2, 3-ジメチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-1-ペンテン、2, 4-ジメチル-1-ペンテン、2, 3-ジメチル-1-ヘキセン、2, 4-ジメチル-1-ヘキセン、2, 5-ジメチル-1-ヘキセンまたは3, 4-ジメチル-1-ヘキセン等の多分岐 α -オレフィン類、シクロヘキセン、2-ノルボルネンまたは

10 ビシクロ[2. 2. 2]オクテン-2等の環状オレフィン類並びにこれらの二重結合異性体、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-イソブチルスチレンまたは2-ビニルナフタレン等のアリール置換オレフィン類、3-フェニルプロピレン等のアラルキル置換オレフィン類、酢酸ビニル等のカルボニルオキシ基置換オレフィン類、*N*-エチルアミノエチレンまたは*N*-メチルピロリドン等の窒素基置換オレフィン類、アリールアルコール等の不飽和アルコール類、アクロレインアセタール、メチルビニルエーテルまたはフェニルビニルエーテル等の不飽和エーテル類、アクリル酸メチルまたはオレイン酸メチル等の不飽和エステル類、又は桂皮酸等の不飽和カルボン酸等を例示することができ、好ましくは、1-オクテン、スチレン、*p*-イソブチルスチレン、2-メトキシ-6-ビニルナフタレン、アクリル酸メチルまたは酢酸ビニル等の α -オレフィン類が用いられる。

【0016】本発明によるジホスフィナイト化合物とロジウム化合物を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応方法において、ロジウム化合物の量としては、オレフィンに対して通常100mol%以下、好ましくは10mol%以下で用いられる。100mol%以上では触媒反応とはいえず、またコストが高くなるなど、工業的に好ましくない。また、ジホスフィナイト化合物の量としては、ロジウム化合物に対して通常10モル当量以下、好ましくは5モル当量以下で用いられる。10モル当量以上ではロジウム化合物の反応活性を低下させるため好ましくない。また、本発明の方法における反応条件としては、一般的なヒドロホルミル化反応条件を用いることができる。即ち、反応温度は通常-50~200℃、好ましくは0~100℃であり、圧力は通常1~300kg/cm² G、好ましくは10~100kg/cm² Gであり、反応時間は通常0.1~100時間である。また、水素/一酸化炭素比(容積比)は通常0.1~10の範囲である。反応溶媒は、通常用いる必要はないが、必要によってはベンゼン、トルエンまたはキシレンなど反応に不活性な有機溶媒を用いることもできる。所望ならば、高沸点副生物や生成物であるアルデヒドを溶媒として用いる事も可能である。

【0017】

【実施例】以下、実施例にて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

endo, endo-2, 5-ビス[(ジフェニルホス

6

フィニル)オキシ]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタンの合成

(1) フラスコに、ノルボルナジエン69.6g(0.76mmol)とギ酸280ml(88%, 5.32mmol)を入れ、攪はんしながら4時間加熱還流させた。反応液を冷却し、過剰のギ酸を減圧留去した後、減圧蒸留してノルボルナン-2, 5-ジホルメートの混合物121.6g(87%)を得た。得られたノルボルナン-2, 5-ジホルメートの混合物をアセトン360mlに溶かしてフラスコに入れ、氷冷しながら、8規定三酸化クロム-硫酸溶液1000mlを19時間かけて滴下した。イソプロピルアルコールを加えて過剰の酸化剤を処理した後、固形物を濾別し、濾液中のアセトンを減圧留去した。残査をジエチルエーテルで連続抽出し、抽出液を減圧蒸留することにより、ノルボルナン-2, 5-ジオンを30.0g(34%)得た。

【0018】(2) フラスコに、水素化トリ(tert-ブトキシ)アルミニウムリチウム6.1g(24mmol)の乾燥テトラヒドロフラン15ml溶液を入れて-10℃に冷却し、(1)で得たノルボルナン-2, 5-ジオン298mg(2.4mmol)の乾燥テトラヒドロフラン50ml溶液を加えた。室温に戻して1時間攪はんした後、水を加えてクエンチし、不溶物を濾別した。濾液を減圧して溶媒を留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液: 酢酸エチル)で精製して、endo, endo-2, 5-ノルボルナンジオールを229mg(74%)得た。

【0019】(3) (2)で得たendo, endo-2, 5-ノルボルナンジオール100mg(0.78mmol)の乾燥ジクロロメタン15ml溶液に、ピリジン0.16ml(2.0mmol)を加えて0℃に冷却し、ここにクロロジフェニルホスフィン0.31ml(1.7mmol)を加えた。混合物を室温で6時間攪はんした後、減圧濃縮し、残査をジエチルエーテル30ml中に入れ、不溶物を濾別した。濾液を濃縮し、残査をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製して、標記化合物100mg(26%)を得た。

【0020】¹H NMR (270MHz, CDCl₃)
 δ 7.2-7.6(m, 20H, Ph), 4.41(m, 2H), 2.33(brs, 2H), 2.00(d, J=13.53 Hz, 2H), 1.75(ddd, J=4.61, 11.87, 13.53 Hz, 2H), 1.37(brs, 2H).

¹³C NMR (125MHz, CDCl₃)
 δ 130.4(d, J=23.1 Hz), 129.9(d, J=21.9 Hz), 128.9(d, J=18.3 Hz), 128.1(d, J=7.3 Hz), 80.7(d, J=18.4 Hz), 42.2(d, J=4.9 Hz), 35.3, 29.2(d, J=6.1Hz).

IR (KBr)

3062, 2956, 2930, 2874, 1477, 1432, 1364, 1231, 1179, 1115, 1094, 1044, 1013, 876 cm⁻¹.

【0021】実施例2

スチレンのヒドロホルミル化反応

7



50mlのオートクレープにスチレン104.6mg (1mmol)、ベンゼン5ml、ジカルボニルアセチルアセトナートロジウム1.3mg (5×10^{-3} mol, 0.5mol%), 及び配位子としてendo, endo-2, 5-ビス[(ジフェニルホスフィニル)オキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプタン3.0mg (6×10^{-3} mol)を入れ、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスを40気圧充填した。オートクレープを30℃に保ち、20時間撹はんした。残ガスを放出後、反応液をろ過し、溶媒を留去した後、蒸留して、フェニルプロピオンアルデヒド130mgを得た。収率97%。2-フェニルプロピオンアルデヒドと1-フェニルプロピオンアルデヒドの生成比は、96:4であった。

【0022】実施例3

酢酸ビニルのヒドロホルミル化反応

50mlのオートクレープに酢酸ビニル86mg (1mmol)、ベンゼン5ml、ジカルボニルアセチルアセトナートロジウム1.3mg (5×10^{-3} mol, 0.5mol%), 及び配位子としてendo, endo-2, 5-ビス[(ジフェニルホスフィニル)オキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプタン3.0mg (6×10^{-3} mol)を入れ、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスを40気圧充填した。オートクレープを30℃に保ち、20時間撹はんした。残ガスを放出後、反応液をろ過し、溶媒を留去した後、蒸留して、フェニルプロピオンアルデヒド130mgを得た。収率97%。2-フェニルプロピオンアルデヒドと1-フェニルプロピオンアルデヒドの生成比は、96:4であった。

表1

例	配位子	フェニルプロピオンアルデヒド 収率 (%)	Turnover rate Rh-atom ⁻¹ h ⁻¹	branch : linear 比
実施例2		97	9.7	96 : 4
比較例1		70	4.6	96 : 4
比較例2	Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂	43	2.9	97 : 3
比較例3	Ph ₂ P(CH ₂) ₄ PPh ₂	26	1.8	95 : 5
比較例4	Ph ₂ P(CH ₂) ₆ PPh ₂	9	0.6	96 : 4

この結果より、配位子として、本発明のendo, endo-2, 5-ビス[(ジフェニルホスフィニル)オキシ]ピシクロ[2.2.1]ヘプタンを用いると、高いbranch選択性を維持したまま、他の配位子に比べて非常に高い反応活性が得られることがわかる。

【0025】比較例5、6

実施例3における配位子を、endo, endo-2,

8

*シクロ[2.2.1]ヘプタン3.0mg (6×10^{-3} mol)を入れ、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスで3回置換した後、一酸化炭素と水素の1:1混合ガスを40気圧充填した。オートクレープを40℃に保ち、20時間撹はんした。残ガスを放出後、反応液をろ過し、溶媒を留去した後、蒸留して、2-アセトキシプロピオンアルデヒド111mgを得た。収率96%。この反応では、1-アセトキシプロピオンアルデヒドは検出されなかった。

10 【0023】比較例1~4

実施例2における配位子を、endo, endo-2, 5-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、または1, 6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサンに変え、撹拌時間を30時間に変えた以外は実施例2と全く同様の方法で反応を行った。結果を、実施例2と共に表1に示す。

【0024】

【表1】



5-ビス[(ジフェニルホスフィノ)メチル]ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、又は1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンに変えた以外は実施例3と全く同様の方法で反応を行った。結果を、実施例3と共に表2に示す。

【0026】

【表2】

9
表 2

10

例	配位子	2-アセトキシプロ ピオンアルデヒド 収率 (%)	Turnover rate Rh-atom ⁻¹ h ⁻¹
実施例 3		9.6	9.6
比較例 5		4.2	4.2
比較例 6	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$	2.1	2.1

この結果より、配位子として、本発明のendo,endo-2,5-ビス[(ジフェニルホスフィニル)オキシ]ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを用いると、高いbranch選択性を維持したまま、他の配位子に比べて非常に高い反応活性が得られることがわかる。
【0027】

【発明の効果】本発明により、配位子として極めて優れた反応活性と反応特性を発現するジホスフィナイト化合物が得られ、該化合物とロジウム化合物を用いたオレフィンのヒドロホルミル化反応により、極めて高い活性でbranch体選択的にアルデヒド化合物を製造することができる。